

## PROCESS FOR OBTAINING POLYAMIDES FROM LACTAMS

**Patent number:** DE2241131  
**Publication date:** 1973-03-01  
**Inventor:** BIENSAN MICHEL (FR); POTIN PHILIPPE (FR)  
**Applicant:** AQUITAINE TOTAL ORGANICO  
**Classification:**  
- international: C08G41/02  
- european: C08G69/18; C08G69/48; C08K5/07  
**Application number:** DE19722241131 19720822  
**Priority number(s):** FR19710030754 19710825

**Also published as:**

 US3855182 (A1)  
 SU468435 (A1)  
 NL7211458 (A)  
 LU65931 (A)  
 JP48031249 (A)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2241131

Abstract of correspondent: **US3855182**

This invention concerns a process for obtaining polyamides, in which the polymer is mixed with one or more substances with the general formula :

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 41/02

(10)

# Offenlegungsschrift 2 241 131

(11)

Aktenzeichen: P 22 41 131.0

(21)

Anmeldetag: 22. August 1972

(22)

Offenlegungstag: 1. März 1973

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 25. August 1971

(33)

Land: Frankreich

(31)

Aktenzeichen: 7130754

(54)

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von Polyamiden

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Societe Aquitaine-Total-Organico Tour Aquitaine, Courbevoie (Frankreich)

Vertreter gem. § 16 PatG: Thielking, B., Dipl.-Ing., Patentanwalt, 4800 Bielefeld

(72)

Als Erfinder benannt: Biensat, Michel; Potin, Philippe; Billiere (Frankreich)

2241131

Société Aquitaine-Total-Organico  
Tour Aquitaine  
92 - Courbevoie (Frankreich)

Verfahren zum Herstellen von Polyamiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Polyamiden aus Laktamen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen im Ring und insbesondere aus Caprolaktam und/oder Dodekalaktam.

Aus den nach dem erfindungsgemüßen Verfahren hergestellten Polyamiden lassen sich Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücke und dgl. herstellen.

Es ist bekannt, aus  $\epsilon$ -Caprolaktam Substanzen hohen Molekulargewichts durch Erhitzen des Laktams im wasserfreien Medium in Gegenwart von Alkalionen freisetzenden Substanzen wie z.B. Natrium, Natriumhydrid (Natriumwasserstoff), Natrium- und Kaliumalkoholat und insbesondere in Gegenwart des Natriumsalzes des jeweiligen Laktams darzustellen. Die Polymerisation kann bei Temperaturen zwischen 220 und 250 °C oder nach Zugabe eines Aktivators auch bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden.

Das auf diese Weise erhaltene Polyamid-6 ist wenig zufriedenstellend, da es keine gleichbleibende Viskosität besitzt. Bei der Weiterverarbeitung dieser Polyamide unter allgemein verhältnismäßig hohen Temperaturen, zur Herstellung von Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücken und dgl., läßt sich feststellen, daß das Molekulargewicht rasch abnimmt, und es innerhalb einer vertretbaren Zeitspanne praktisch unmöglich ist, eine konstant bleibende Schmelzviskosität aufrecht zu

erhalten. Dieser Nachteil ist darauf zurückzuführen, daß die Polymerisationsreaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, bei der sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zum Laktam hin verschiebt. Bei 230 °C liegen etwa 10 % monomeres Laktam im geschmolzenen Polymerisat vor.

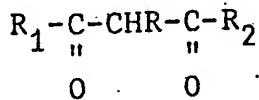
Diese Gleichgewichtsreaktion macht das Eliminieren des in dem anionischen Nylon-6 enthaltenen Caprolaktams durch Entgasen unmöglich, da sich in diesem Falle das Gleichgewicht entsprechend dem ausgetriebenen Monomeren durch Entpolymerisation sofort wieder einstellt.

Zur Vermeidung dieser Polymerisatzersetzung ist es daher bei bekannten Verfahren erforderlich, das erhaltene Polymerisat mit schwach sauren wässrigen Lösungen zu waschen, um das Natriumion auszuscheiden. An diesen Verfahrensschritt schließen sich jedoch eine Waschung mit Wasser und die Trocknung an, wodurch die Gestehungskosten des Polyamids beträchtlich erhöht werden.

Es ist auch bereits bekannt, aus Dodekalaktam Polyamide hohen Molekulargewichts herzustellen, wenn das Laktam im wasserfreien Medium in Gegenwart von ein Alkaliion freigebenden Verbindungen wie z.B. Natriumhydrid, Natriumalkoholat und das Natriumsalz des jeweils verwendeten Laktams erhitzt wird. Die Polymerisation kann bei Temperaturen zwischen 230 und 170 °C oder nach Zugabe eines Aktivators bei niedrigeren Temperaturen ausgeführt werden. Bei dem nach diesem Verfahren erhaltenen Polyamid-12 tritt die Erscheinung der Entpolymerisation nicht auf, es ergibt sich jedoch eine erratische Entwicklung des Viskositätswerts beim Schmelzen des Polymerisats und in Lösung, was sich durch gleichzeitige Kettenabbrüche und erratische Vernetzungen erklärt.

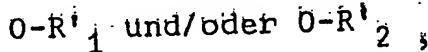
Durch die Erfindung soll daher unter Vermeidung der vorgenannten Nachteile ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyamiden hohen Molekulargewichts geschaffen werden, das sich zur anionischen Polymerisation sämtlicher Laktame im wasserfreien Medium in Gegenwart alkalischer Katalysatoren eignet und Polyamide ergibt, die im Schmelzzustand eine absolut gleichbleibende Viskosität aufweisen, und insbesondere die Herstellung von Polymerisaten und Mischpolymerisaten aus beispielsweise Caprolaktam, Capryllaktam und/oder Dodekalaktam gestattet.

Das zu diesem Zweck vorgeschlagene Verfahren zum Herstellen von Polyamiden ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß dem erhaltenen Polymerisat ein oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



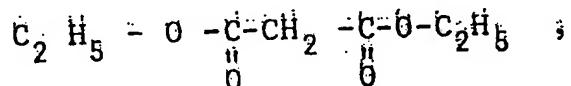
zugesetzt werden, in welcher  $R_1$  und  $R_2$  organische Reste und R ein organischer Rest oder Wasserstoff ist.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Reste  $R_1$  und  $R_2$  aliphatische Reste oder entsprechen der Formel



in welcher  $R^1_1$  und  $R^1_2$  aliphatische Reste sind.

Die eingesetzten Verbindungen können auch aus einer oder mehreren Verbindungen wie z.B. Malonsäureäthylester mit der Formel



Athyl-acetyl-acetat und Acetyl-aceton bestehen.

Gemäß einer Ausführungsform des Verfahrens werden diese Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 2 Mol % und vorzugs-

weise von 0,2 bis 1 Mol %, bezogen auf das Ausgangslaktam, dem Polyamid zugesetzt, wobei die jeweils verwendeten Mengen von der ursprünglich eingesetzten Natriumionenmenge abhängig sind.

Entsprechend einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die Verbindungen zu Ende der Polymerisation durch Vermischen mit dem in dem Polymerisations-Reaktionsgefäß geschmolzenen Polymerisat zugesetzt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung werden die Verbindungen dem Polymerisat durch Einmischen zugesetzt, auf das Vermischen oder Extrudieren folgt.

Die so hergestellten Polyamide lassen sich erfindungsgemäß zur Herstellung von Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücken und dgl. verwenden.

Die Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im nachfolgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Wenn nicht anders angegeben, ist die inherente Viskosität ( $\eta$ ) bei 20 °C in 0,5 %-igen Lösungen in m-Kresol bestimmt worden.

Die Fließfähigkeit der erhaltenen Polyamide wird anhand des Gewichts an Stoff gemessen, der unter einem Druck von 2 kp/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur von 240 °C durch eine Düse von 1,35 mm Durchmesser austritt.

#### Beispiele 1 und 2

Die anionische Polymerisation von Dodekalaktam wird bei 240 °C in einem Grignard-Gefäß unter Zuhilfenahme eines 1 Mol % Natrium enthaltenden Katalysatorsystems ausgeführt.

Nach Abschluß der Polymerisation wird das Erzeugnis durch eine am Boden des Gefäßes angeordnete Düse extrudiert.

Bei den Versuchen mit Stabilisierungsmittel wird dieses dem geschmolzenen Polymerisat nach erfolgter Polymerisation zugesetzt, und 30 Minuten homogenisiert. Die Probenentnahme erfolgt 1, 2, 3 bzw. 4 Stunden nach erfolgter Polymerisation.

Beispiel 1 ist ein Vergleichsversuch, bei dem das Extrudieren des Polymerisats ohne Zugabe der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen ausgeführt wird.

In Beispiel 2 ist das verwendete Stabilisierungsmittel Malonsäureäthylester in einer Menge von 1 Mol %.

Tabelle I

Zeit in Stunden	0	1	2	3	4
Beispiel 1 - Vergleichsprobe Fließfähigkeit in g/min	75	35	21	13	0
Beispiel 2 - Malonsäureäthylester Fließfähigkeit in g/min	91	113	112	80	68

Beispiele 3 und 4

Polyamid-12 wird durch anionische Polymerisation von Dodekalaktam mit 0,72 Mol % Natrium hergestellt. Die Extrusion erfolgt bei 230 °C unter den gleichen Bedingungen wie in den vorstehenden Beispielen.

Beispiel 3 ist ein Vergleichsversuch, bei dem das Extrudieren des Polymerisats ohne Zugabe der erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen ausgeführt wird. In Beispiel 4 wird als Stabilisierungsmittel Äthyl-acetyl-acetat in einer Menge von 1 Mol % verwendet.

Die inherente Viskosität ist bei 20 °C mit 0,5 %-igen Lösungen in m-Kresol gemessen.

Tabelle II

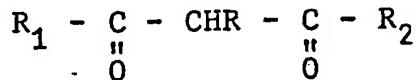
Beispiel	Stabilisierungs- mittel	nicht ex- trudiert	1. Extrusion	2. Extrusion
3	Vergleichsprobe	1,41	1,22	1,20
4	Äthyl-acetyl- acetat (1 Mol%)	1,41	1,34	1,30

Die entsprechend der Erfindung zur Vermischung mit den Polymerisaten bestimmten Verbindungen sind unter den gegebenen Arbeitsbedingungen stärker sauer als die Amidfunktionen der Polymerisate und der Laktame und führen nur zu einer begrenzten oder gleich null betragenden Acidolyse der Polymerisatketten.

-Patentansprüche: -

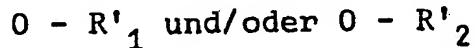
Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß dem erhaltenen Polymerisat ein oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



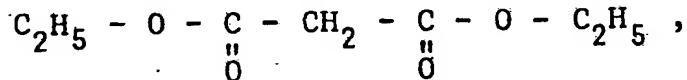
zugesetzt werden, in welcher  $R_1$  und  $R_2$  organische Reste sind und R ein organischer Rest oder Wasserstoff ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid durch anionische Polymerisation von Laktamen im wasserfreien Medium in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, im allgemeinen auf Natriumbasis, und ggf. Aktivatoren dargestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reste  $R_1$  und  $R_2$  aliphatische Reste oder Reste der Formel



eingesetzt werden, in welcher  $R'_1$  und  $R'_2$  aliphatische Reste sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen eine oder mehrere Verbindungen wie z.B. Mälonsäureäthylester der Formel



Äthyl-acetyl-acetat und Azetyl-aceton eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Laktam Caprolaktam und/oder Dodekalaktam und/oder Capryllaktam eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 2 Mol % und vorzugsweise von 0,2 bis 1 Mol %, bezogen auf das Ausgangslaktam, dem Polymerisat zugesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusetzen der Verbindungen zu dem Polymerisat zu Ende der Polymerisation durch Vermischen mit dem geschmolzenen Polymerisat in dem Polymerisationsgefäß erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Zusetzen der Verbindungen zu dem Polymerisat durch Einmischen erfolgt, auf das Vermischen oder Extrudieren folgt.
9. Verwendung des oder der nach einem der Ansprüche 1 - 8 hergestellten Polyamide zur Herstellung von Fasern, Folien, Platten, Form- und Profilstücken und dgl. .